Messungen des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation

Die Konzentrationsabhängigkeit bei einigen einfachen organischen Substanzen in Wasser

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades, genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin

von

László Alexander Surányi

aus Budapest

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1939

N 56

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1939

Tag der Promotion: 15. Oktober 1939

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hess

Prof. Dr. P. A. Thiessen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Diese Arbeit ist erschienen in der „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung A.
Band 184, Seite 321—346. 1939.
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung 321
2. Die isotherme Destillation als Methode zur Bestimmung osmotischer Drucke 322

   Experimentelle Bedingungen:

   Temperaturkonstanz, Zugänderung und Destillationsgeschwindigkeit (Porengröße) 323

   Einfluß der Gefäßwand und der Platte 324

   Genauigkeit der Meßergebnisse 332
3. Messungen an Rohrzucker 333

   Die Membranmethode im Vergleich mit Kryoskopie und Ebullioskopie 333

   Messungen durch isotherme Destillation 335
4. Messungen an Raffionose 338
5. Messungen an Fumar- und Maleinsäurediamid 340
6. Messungen an dodecylschwefelsaurem Natrium und dodecylschwefelsaurem Zink 343

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548011_0022

1. Einleitung.

Die von M. ULMANN[1]) entwickelte Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes mit Hilfe einer porösen Membran zeichnet sich sowohl durch Übersichtlichkeit der theoretischen Grundlagen als auch durch weitgehende Störungsfreiheit bei der Versuchsführung aus. Es wurde mit dieser Methode die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes bei wässerigen Lösungen von einfachen Substanzen wie Rohrzucker, Raffinose, Fumarsäure- und Maleinsäurediamid, sowie von dodecylschwefelsauren Salzen untersucht, von denen jede ein allgemeineres Interesse beansprucht.

Die Untersuchungen von Rohrzuckerlösungen beziehen sich auf die klassischen Messungen des osmotischen Druckes von W. PFEFFER, sowie von H. N. MORSE und Mitarbeitern bei Verwendung halbdurchlässiger Membrane, die, wie K. FREDENHAGEN[2]) zutreffend hervorgehoben hat, kein geschlossenes Bild über die Gültigkeit des VAN 'T HOFFschen Gesetzes vermitteln. Bei Raffinose wurden die Angaben

[1]) M. ULMANN, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419; (A) **164** (1933) 312. Z. Elektrochem. **40** (1934) 451. [2]) K. FREDENHAGEN, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 63.

von F. KLAGES[1]) nachgeprüft, der bei kryoskopischen Bestimmungen an Lösungen von Raffinosemethylat anomale osmotische Drucke beobachtete und diese durch eine von K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN[2]) gegebene Hypothese zu erklären versucht hat. Die sehr verschiedenen physikalischen Konstanten von Fumarsäure und Maleinsäure bzw. ihren Derivaten (insbesondere Schmelzwärme und Sublimationswärme) legten eine Prüfung auf Molekülassoziation in gelöstem Zustande nahe. Die Lösungen von alkylschwefelsauren Salzen lassen auf Grund verschiedener anderer Eigenschaften ähnlich wie bei den Seifen ausgezeichnete Konzentrationen erkennen, bei denen Micellbildung erfolgt, die sich entscheidend auch in der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes äußern sollte.

Bevor auf die Versuchsergebnisse eingegangen wird, seien einige Einflüsse der verwendeten Apparatur behandelt, auf die bei der störungsfreien Durchführung der Versuche besonderer Wert gelegt werden muß.

2. Die isotherme Destillation als Methode zur Bestimmung osmotischer Drucke.

Da die zwischen Lösung und Lösungsmittel bestehende Differenz der freien Energie des Lösungsmittels eine Dampfdruckdifferenz verursacht, die sich weiterhin beispielsweise in einer Änderung des Schmelzpunktes (Kryoskopie) oder des Siedepunktes (Ebullioskopie) äußert, so beruhen letzten Endes alle Methoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes, der ein Ausdruck für die Änderung der freien Energie des Lösungsmittels ist, auf einer Messung der Dampfdruckdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel. Auch die Methode der isothermen Destillation ordnet sich hier ein, indem in besonders sinnfälliger Weise durch meßbare Änderung des Dampfdruckes des reinen Lösungsmittels die bestehende Dampfdruckdifferenz ausgenutzt wird. In einem in bezug auf Luft auf Hochvakuum (etwa 10^{-4} mm) gebrachten Gefäß befinden sich unter der Filterplatte eines Glasfiltertiegels das reine Lösungsmittel und um den Tiegel herum in gleicher Höhe mit der Platte die zu untersuchende Lösung. Bei dieser Anordnung würde infolge der Dampfdruckdifferenz zunächst fortgesetzt Lösungsmittel von der Platte zur Lösung destillieren. Dadurch aber, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels unter der Platte durch Zugwirkung[3]) in genau meßbarer Weise ebenfalls erniedrigt werden kann, gelingt es, den Destilliervorgang nach Richtung und Größe exakt zu beeinflussen und aus der Ermittelung der Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Zug den bei Dampfdruckgleichheit zwischen Lösung und Lösungsmittel herrschenden Zug graphisch zu bestimmen. Die Größe des Zuges ist, wie thermodynamisch abgeleitet werden kann, im osmotischen Nullpunkt gleich dem osmotischen Druck.

[1]) F. KLAGES, Liebigs Ann. Cehm. **520** (1935) 71. [2]) K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN, Helv. phys. Acta **18** (1935) 307. [3]) M. ULMANN, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419.

Experimentelle Bedingungen.

Temperaturkonstanz, Zugänderung und Destillationsgeschwindigkeit (Porengröße). Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Versuchsanordnung, wenn sie genaue Werte für den osmotischen Druck liefern soll, eine hohe Temperaturkonstanz des ganzen Systems erfordert[1]), was keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten bietet. Auch die Ausbildung einer geringen Temperaturdifferenz zwischen Lösung und Platte durch den Destilliervorgang selbst, indem beim Verdunsten des Lösungsmittels Abkühlung, beim Kondensieren Erwärmung eintritt, gibt zu keiner ernstlichen Störung Anlaß, da die sich ausbildende Temperaturdifferenz von der in der Zeiteinheit destillierenden Menge und damit auch linear vom Zug abhängt. Lediglich bei der Einstellung eines neuen Zuges ließ sich eine, allerdings nur kurzfristige Störung beobachten, wobei sich für die Destillationsgeschwindigkeit erwartungsgemäß bei Vergrößerung des Zuges zu große, bei Verkleinerung zunächst zu kleine Werte ergaben. Die Einstellung dieses Temperaturgleichgewichtes hängt insofern von der Größe der Poren in der Platte ab, als die engerporige Platte eine kleinere Destillationsgeschwindigkeit und dementsprechend eine kleinere Temperaturdifferenz zur Folge hat als die größerporige Platte.

In Fig. 1 (vgl. auch Fig. 1a) ist für die Platte G 4[2]) (Porengröße etwa 5 bis 15 μ) ein Beispiel wiedergegeben (0·0278% Rohrzuckerlösung entsprechend einem osmotischen Druck von 15 mm *Hg*). Jeder Punkt der Kurve gibt die mittlere Destilliergeschwindigkeit innerhalb $^1/_2$ Stunde wieder; Kurve 1 entspricht einer Änderung des Zuges von 65 mm auf 120 mm, Kurve 2 von 120 mm auf 60 mm und Kurve 3 von 60 mm auf 95 mm.

In Fig. 2 (vgl. auch Fig. 2a) ist ein Beispiel für die engerporige Platte G 5 (Porengröße $\sim$1·5 μ) wiedergegeben, wobei unter denselben Bedingungen wie bei Fig. 1 bzw. 1a gemessen wurde (gleichzeitige Beobachtungen in zwei Zellen, die in demselben Thermostaten eingebaut waren). Kurve 1 entspricht einer Änderung des Zuges von 150 mm auf 210 mm, Kurve 2 von 210 mm auf 95 mm, Kurve 3 von 95 mm auf 125 mm und Kurve 4 von 120 mm auf 35 mm.

---

[1]) Vgl. dazu auch die Erfahrungen von K. Wohl, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 195. [2]) Der Firma Schott u. Gen. Jena bzw. Herrn Dr. Prausnitz sind wir für seine fortgesetzte Hilfe bei der Auswahl geeigneter Platten dankbar.

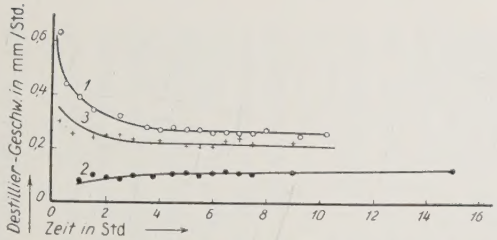

Fig. 1. Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges. (0·0278% ige Rohrzuckerlösung, G 4-Platte, Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}0005°$.)

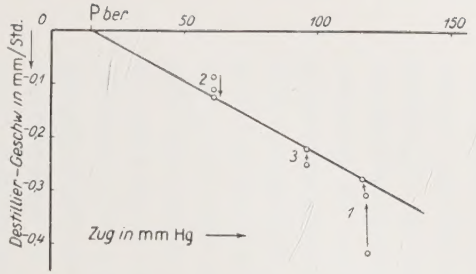

Fig. 1a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 1. (Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

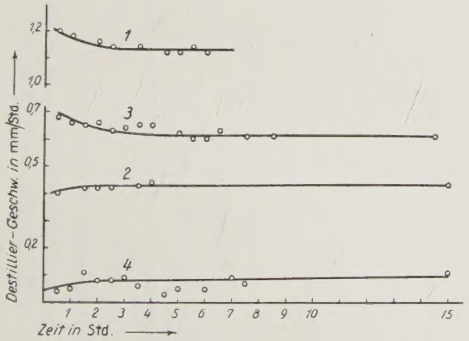

Fig. 2. Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges. (Mit G 5-Platte statt G 4, alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

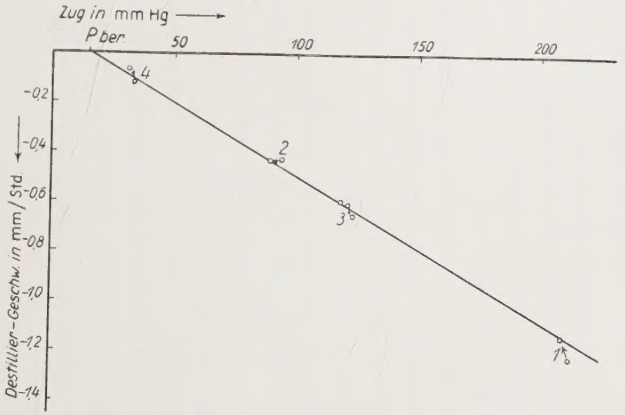

Fig. 2a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 2. (Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 2.)

Aus dem Vergleich von Fig. 1 und 2, bzw. 1a und 2a geht hervor, daß die in Frage stehende Störung der Destillationsgeschwindigkeit nach Änderung des Zuges von der Höhe des Zuges abhängt und daß diese Störung bei der größerporigen Platte G 4 größer ist als bei der kleinerporigen Platte G 5. Aus Fig. 1a und 2a geht eindeutig hervor, daß nach Einstellen der konstanten Destillationsgeschwindigkeit die Werte für die Destillationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Zug jeweils auf einer Geraden liegen, die die Abszisse im osmotischen Nullpunkt schneidet.

Einfluß der Gefäßwand und der Platte. Recht erhebliche Fehlermöglichkeiten haben sich hinsichtlich der Befeuchtung der Wandung des das System umschließenden Gefäßes durch kondensierendes Lösungsmittel sowie hinsichtlich der Porosität der Platte ergeben. Beide Einflüsse begrenzen Meßbereich und Genauigkeit der Methode jedenfalls bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel in empfindlicher Weise.

Einfluß der Wand. Die Befeuchtung der Wand kann, wie sich herausgestellt hat, die Destillationsgeschwindigkeit und dementsprechend auch die Messung des osmotischen Druckes je nach der Menge des an der Wand kondensierten Lösungsmittels positiv und negativ beeinflussen. Die Kontrollversuche wurden an Rohrzuckerlösungen bekannter osmotischer Drucke ausgeführt. Bei völlig trockner Gefäßwand ergeben sich zunächst zu hohe osmotische Drucke, dagegen bei unmittelbar darauf erfolgter künstlicher Kondensation von Lösungsmittel an die Wand bis zur Tropfenbildung zu niedrige osmotische Drucke, indem im ersten Fall dem Destillationsvorgang die Destillation von der Platte zur trocknen Wand und im zweiten Falle von der feuchten Wand zur Platte überlagert wird. Offenbar muß die an der Wand kondensierte Menge von ganz bestimmter Größe sein, damit die Destillation Platte-Wand nach beiden Richtungen hin gleich groß ist. Der zur Erlangung des wahren osmotischen Druckes erforderliche Befeuchtungsgrad hat sich außerdem als abhängig vom osmotischen Druck der Lösung erwiesen, indem, wie ohne weiteres verständlich ist, auch eine Destillation Wand-Lösung stattfindet, die ihrerseits, wenn auch selbst nicht meßbar zu verfolgen, doch das Gleichgewicht Wand-Platte beeinflußt[1]). Die Einstellung dieses doppelten Gleichgewichtes Wand-Platte und Wand-Lösung erfolgt bei

[1]) Über eine quantitative Diskussion dieser Verhältnisse wird demnächst von Herrn Dr. H. Frahm berichtet werden.

großer Abweichung von der Gleichgewichtslage zunächst rasch, dann aber asymptotisch und kann sich über erhebliche Zeiträume erstrecken. Sie ist außerdem von der Temperaturkonstanz des ganzen Systems abhängig: größere Schwankungen der Temperatur beschleunigen die Einstellung des Gleichgewichtes, kleinere verzögern sie. Dies ist leicht verständlich, da bei größeren Schwankungen bessere Gelegenheit zu Kondensation oder Verdunstung gegeben ist als bei kleinen Schwankungen. Als am günstigsten erwies sich eine Temperaturregelung von $\pm 0{\cdot}003°$, die andererseits auch der im übrigen zu fordernden möglichst hohen Temperaturkonstanz genügt.

Bei dem im folgenden beschriebenen Beispiel ist der Versuch mit trockner Wand begonnen worden.

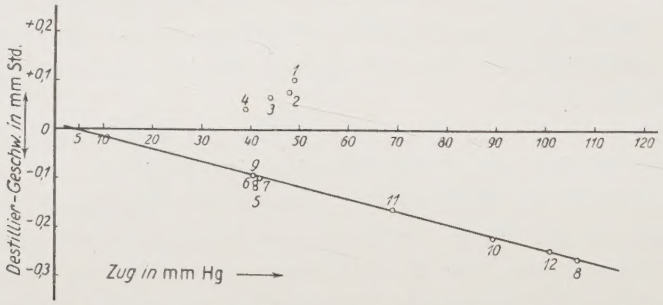

Fig. 3. Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Zug bei trockener Gefäßwand.
(0·0062% ige Rohrzuckerlösung, G 4-Platte, Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}0005°$.)

Die Trocknung der Wand ist leicht durch Kühlung des Vorratsgefäßes bei geöffnetem U-Ventil[1]) zu erreichen. Die Destillationsgeschwindigkeit wird erst nach längerer Zeit (mehrere Tage) konstant, während der der Wandbeschlag sich ausbildet. Der Sog der Wand kann dabei so stark sein, daß die unter normalen Verhältnissen zu erwartende Destillationsrichtung direkt umgekehrt wird. So zeigte z. B. eine Rohrzuckerlösung mit einem osmotischen Druck von 3·5 mm *Hg* bei trockner Wand entsprechend Fig. 3 Destillation von der Platte zur Wand, die sich sofort der Erwartung entsprechend umkehrte (von der Lösung zur Platte hin), als durch Einführung von Wasserdampf (Öffnen des U-Ventils, Erwärmen des Vorratsgefäßes) der Wandbeschlag erzeugt worden war. Die Punkte 1 bis 4 in Fig. 3

[1]) Genaue Versuchsführung siehe bei M. Ulmann, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419; **164** (1933) 318.

sind mittlere Destillationsgeschwindigkeiten in ungleichmäßigen Zeitabschnitten der sich dauernd ändernden Destillationsgeschwindigkeit bei einer Beobachtungsdauer von insgesamt 30 Stunden. Punkte 5 bis 13 entsprechen dem nach Sättigung der Wand praktisch konstanten Wert für die Destillationsgeschwindigkeit (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Beobachtungszeiten zu Fig. 3.

Nr. des Meßwertes	Nach Einfüllen der Lösung gemessen nach
1	17 Stunden
2	23 „
3	40 „
4	46 „
jetzt wurde die Wand des Destillationsgefäßes mit Wasserdampf beschlagen	
5	3 Stunden
6	6 „
7	20 „

Zur Prüfung des Einflusses der Temperaturregelung ist in Fig. 4 die Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges für eine Temperaturkonstanz des Thermostaten von $\pm 0{\cdot}003°$ (G 4-Platte, 0·0278% Rohrzuckerlösung) wiedergegeben, und in Fig. 4a die zugehörige Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug. In Fig. 4 entspricht Kurve 1 einer Änderung des Zuges von 95 mm auf 35 mm, Kurve 2 von 35 mm auf 60 mm und Kurve 3 von 60 mm auf 115 mm.

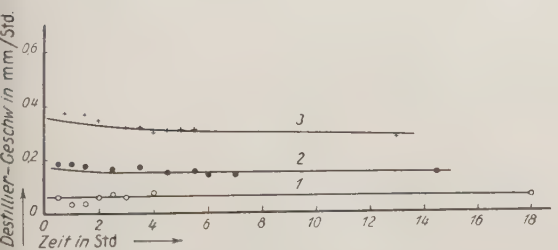

Fig. 4.

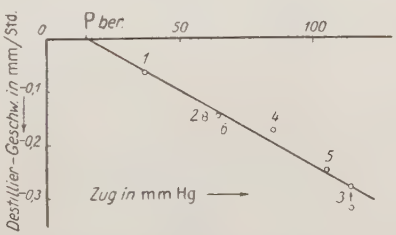

Fig. 4a.

Fig. 4. Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges.
(Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}003°$ statt $\pm 0{\cdot}0005°$, alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

Fig. 4a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 4.
(Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

Aus dem Vergleich dieser Figuren mit den entsprechenden Fig. 1 und 1a, in denen die Verhältnisse für eine Temperaturkonstanz des Thermostaten von $\pm 0{\cdot}0005°$ (G 4-Platte) wiedergegeben sind, geht hervor, daß die Einstellung der Destillationsgeschwindigkeit auf den konstanten Wert schneller bei der geringeren Temperaturkonstanz erfolgt, wobei allerdings, wie zu erwarten, eine größere Streuung der Werte beobachtet wird als bei der besseren Temperaturkonstanz.

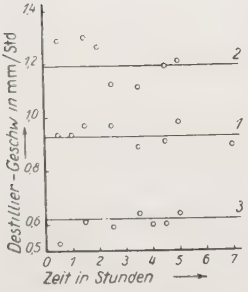

Fig. 5.

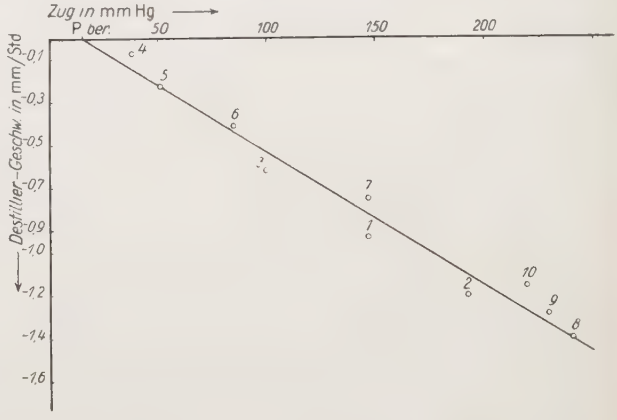

Fig. 5a.

Fig. 5. Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges.

(Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}003°$ statt $\pm 0{\cdot}0005°$, alle anderen Bedingungen wie in Fig. 2.)

Fig. 5a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 4.

(Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 2.)

In Fig. 5 und 5a sind die entsprechenden Verhältnisse bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0{\cdot}003°$ für die G 5-Platte dargestellt, wobei in Fig. 5 Kurve 1 einer Änderung des Zuges von 40 mm auf 150 mm entspricht, Kurve 2 einer Änderung von 150 mm auf 195 mm und Kurve 3 einer Änderung von 195 mm auf 100 mm. Die Porengröße der Platte beeinflußt die in Frage stehende Störung der Destillationsgeschwindigkeit nach Änderung des Zuges offenbar wieder nur in dem Sinne, daß bei guter Temperaturkonstanz des Thermostaten die Störungen bei der größerporigen Platte größer sind als bei der engerporigen Platte.

Dieselben Erscheinungen treten auch bei jeder anderen Beeinflussung des Destillationsvorganges, wie durch Änderung der Konzentration der Lösung ein. Soll daher eine Lösung mit geänderter Konzentration unmittelbar im Anschluß an die Untersuchung einer vorangehenden Lösung gemessen werden, wie es häufig, z. B. bei der Ermittelung der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes der Fall ist, so ist darauf zu achten, daß die durch die Temperaturstöße bedingte Änderung des Wandbeschlages der neuen Lösung entspricht. Man erreicht diese Forderung wiederum durch kurzes, gegebenenfalls mehrmaliges Öffnen des U-Ventils nach Einbringen der neuen Lösung, wobei im Falle einer konzentrierteren Lösung das Vorratsgefäß schwach zu kühlen, im Falle einer verdünnteren Lösung zu erwärmen ist.

In Fig. 6a ist ein Beispiel für den Fall einer konzentrierteren Lösung nach Messung einer verdünnteren wiedergegeben. Die Ziffern bedeuten die Reihenfolge der gemessenen Werte für die Destillationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Zug, wobei die beobachteten Zeiten aus Tabelle 2 hervorgehen. Danach können sich Störungen infolge des Wandbelages über sehr lange Zeiten erstrecken. Aus Fig. 6b ist zu ersehen, daß nach zweimaligem kurzen Öffnen des U-Ventils (Verringerung des Wandbeschlages) die konstante Destilliergeschwindigkeit sich ohne weiteres einstellt (beobachtete Zeiten, vgl. Tabelle 3). Dabei treten die Störungen durch die Wand bei geringerer Temperaturkonstanz des Thermostaten (z. B. $\pm 0{\cdot}003°$) wiederum weniger in Erscheinung als bei größerer Konstanz.

Tabelle 2. Beobachtungszeiten zu Fig. 6a.

Nr. des Meßwertes	Nach Einfüllen der Lösung gemessen nach
1	44 Stunden
2	54 „
3	68 „
4	79 „
5 bis 8	93 „
9 bis 10	116 „
11	151 „
12	164 „
13	190 „
14	212 „
15	222 „

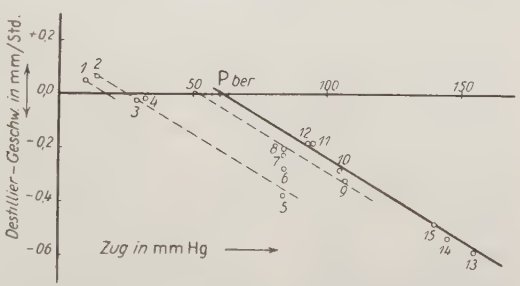

Fig. 6a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Einfüllen einer konzentrierteren Lösung.

(G 5-Platte, Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}003°$, 0·111-% ige Rohrzuckerlösung, vorherige Lösg. 0·0278%.)

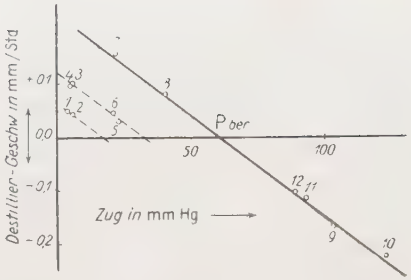

Fig. 6b. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Einfüllen einer konzentrierteren Lösung. (Bedingungen wie bei Fig. 6a, aber nach Messung des Punktes 2 zum ersten Male U-Ventil für $^1/_2$ Minute geöffnet, nach Punkt 6 zum zweiten Male 1 Minute geöffnet.)

Tabelle 3.
Beobachtungszeiten zu Fig. 6b.

Nr. des Meßwertes	Nach Einfüllen der Lösung gemessen nach
1	44 Stunden
2	54 ,,
U-Ventil $^1/_2$ Minute geöffnet	
3	1 ,,
4	14 ,,
5	18 ,,
6	21 ,,
U-Ventil 1 Minute geöffnet	
7	1 ,,
8	6 ,,
9	30 ,,
10	48 ,,
11	51 ,,
12	54 ,,

Einfluß der Platte. Um diesen Einfluß zu prüfen, wurden parallele Messungen mit zwei in ein und demselben Thermostaten untergebrachten Apparaturen durchgeführt, von denen die eine mit einer G 4-Platte, die andere mit einer G 5-Platte versehen war. Als Substanzen wurden niedermolekulare Stoffe gewählt, bei denen auch noch bei höheren Konzentrationen Anomalien nicht zu erwarten waren, so daß verhältnismäßig hohe osmotische Drucke gemessen werden konnten.

In Fig. 7 ist das Meßergebnis für Rohrzuckerlösungen von 0·0062 bis 0·932 % (osmotischer Druck 3·5 bis 500 mm *Hg*) zusammengestellt (die Punkte ○ entsprechen der G 4-Platte, die Punkte ● der G 5-Platte). Während bei der G 5-Platte die Werte für den osmotischen Druck noch bis zu einer Konzentration von 0·555 % (osmotischer Druck 297 mm) auf die VAN 'T HOFFsche Gerade fallen, beobachtet man bei der G 4-Platte bereits eine erhebliche Abweichung. Diese Abweichung bei der G 4-Platte kann wegen des normalen Wertes bei Verwendung der G 5-Platte nicht durch die Lösung, sondern voraussichtlich nur durch die Platte bedingt sein. Auch die engerporige Platte G 5 zeigt bei höheren Konzentrationen Abweichungen der Meßwerte und zwar in demselben Sinne wie die G 4-Platte.

Dieser Einfluß der Porengröße auf den Meßbereich wurde auch noch an Kochsalzlösungen geprüft. Berücksichtigt man den bekannten osmotischen Koeffizienten für die betreffende Konzentration,

so sollte bei den verwendeten Lösungen der Wert für den osmotischen Druck erwartungsgemäß auf die Gerade in Fig. 7 fallen. Für die Platte G 5 trifft dieses noch für eine Konzentration von 0·0526 % zu (osmotischer Druck 320 mm). Oberhalb dieser Grenze weicht der osmotische Druck in ähnlicher Weise wie bei Rohrzuckerlösungen ab. Auch die Abweichungen bei der G 4-Platte entsprechen den Abweichungen bei Rohrzuckerlösungen. Danach erweist sich der Einfluß der Porengröße der verwendeten Platte auf den gültigen Meßbereich als unabhängig von der Natur der verwendeten Substanz.

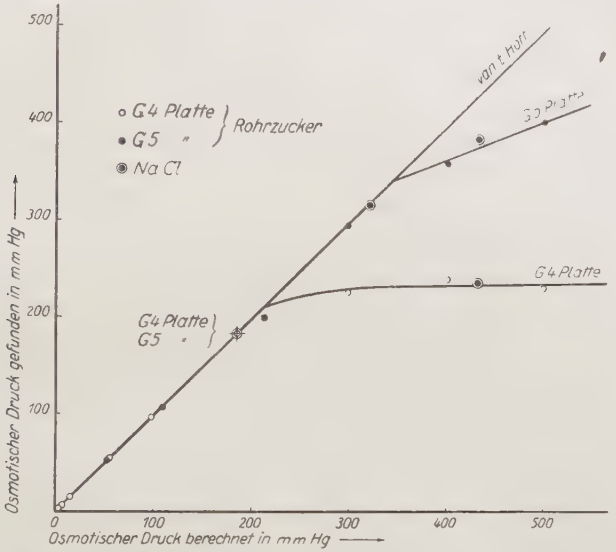

Fig. 7. Abhängigkeit des gefundenen osmotischen Druckes von dem berechneten für G 5- und G 4-Platte bei Rohrzucker- und Natriumchloridlösungen. (Durch die Apparatur bedingte scheinbare Assoziation.)

Nach diesen Feststellungen besitzt also jede Platte gemäß ihrer Porengröße nur einen begrenzten Meßbereich, der vor Verwendung einer Apparatur zu Meßzwecken stets mit Lösungen eines Stoffes wie Kochsalz oder Rohrzucker nach oben abgegrenzt werden muß. Diese Prüfung ist um so notwendiger, als der Einfluß der Platte oberhalb des zulässigen Meßbereiches zu zu kleinen osmotischen Drucken führt, d. h. sich in derselben Richtung auswirkt wie eine mit der Konzentration zunehmende Assoziation. Die zulässige Meßgrenze der verwendeten G 4-Platte liegt bei etwa 220 mm *Hg*, die Meßgrenze bei der G 5-Platte bei etwa 340 mm.

Für die G 4-Platte läßt sich zeigen, daß die Grenze des Meßbereiches bei dieser Porengröße darauf zurückzuführen ist, daß die Destillationsgeschwindigkeit oberhalb der festgestellten Grenze bei ein und demselben Zug bei Erhöhung des osmotischen Druckes nicht mehr proportional der Konzentrationserhöhung zunimmt. Die Neigung der experimentell ermittelten Geraden in dem Diagramm Zug-Destillationsgeschwindigkeit, die den osmotischen Druck ergibt, ist im gültigen Meßbereich bei gegebenem Vakuum für eine und dieselbe Apparatur eine konstante Größe. Die Grenze des Gültigkeitsbereiches ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit Konzentrationszunahme bei gleichem Zug erwartungsgemäß proportional zunehmende Destilliergeschwindigkeit oberhalb dieser Grenze praktisch konstant bleibt. Dieses bedeutet, daß oberhalb der Gültigkeitsgrenze der porösen Platte die Platte keine größeren Dampfmengen mehr in der Zeiteinheit abgeben kann.

Es läge daher nahe, den Meßbereich der Apparatur mit der G 4-Platte noch dadurch zu erweitern, daß man oberhalb der festgestellten Grenze die geforderte Proportionalität der Destillationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration dadurch erzielt, daß man durch Zugvergrößerung die Destillationsgeschwindigkeit herabsetzt. Bei der G 4-Platte ist hierin aber durch die Tragfähigkeit der Platte eine Grenze bei etwa 120 mm *Hg* gesetzt. Bei der engerporigen Platte G 5 erstreckt sich der Zugbereich weit über 500 mm *Hg*, so daß man hier durch Vergrößerung des Zuges die Destilliergeschwindigkeit von der Platte zur Lösung beliebig herabsetzen und sogar bei einem osmotischen Druck von 400 mm in umgekehrtem Sinn von der Lösung zur Platte destillieren kann. Trotz dieser Möglichkeit der Herabsetzung der Destillationsgeschwindigkeit durch Einstellen entsprechender Züge, erreicht man auch bei der G 5-Platte eine Meßgrenze bei 340 mm, oberhalb der die gemessenen Werte dem wahren osmotischen Druck nicht mehr entsprechen.

Eine Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in Folgendem. Eine Vergrößerung des Zuges wirkt der Oberflächenspannung der Flüssigkeit entgegen und zieht ihr Niveau nach Maßgabe des Zuges zu entsprechend engeren Porenstellen in die Platte hinein. Es ist wahrscheinlich, daß die über dem Flüssigkeitsniveau sich befindenden Kapillarräume dem Dampftransport einen entsprechend ihrer Höhe zunehmenden Widerstand bieten.

Genauigkeit der Meßergebnisse. Aus dem umfangreichen Versuchsmaterial (vgl. z. B. Tabelle 5, 7, 8 und Fig. 11) geht eindeutig hervor, daß aus der Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Zug der osmotische Druck sich im allgemeinen mit einer Genauigkeit von ± 1 bis 2 mm bestimmen läßt. Eine zusätzliche Unsicherheit durch den Einfluß der Wand kommt nicht in Frage, wenn das Gleichgewicht immer genügend lange beobachtet wird. Lediglich bei osmotischen Drucken, die außerhalb des Meßbereiches der verwendeten Filterplatte liegen, wird durch die anzubringende Korrektur die Meßgenauigkeit auf ± 5 mm herabgesetzt.

3. Messungen an Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$, Mol.-Gew. 342).

Die direkten Messungen des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlösungen mit Hilfe einer halbdurchlässigen Membran zeigen im Vergleich mit den kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen auffallend große Unterschiede. Diesen Unterschieden, auf die, soweit bekannt, trotz der erheblichen allgemeinen Bedeutung bisher noch nicht genügend eingegangen wurde, kommt deshalb ein besonderes Interesse zu, da gegenwärtig im Rahmen der Bestimmungen von Molekulargewichten hochpolymerer Stoffe den direkten Messungen des osmotischen Druckes durch halbdurchlässige Membrane eine größere Zuverlässigkeit zugesprochen wird als kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen. Es wurden daher die Ergebnisse dieser Methoden an Rohrzuckerlösungen durch die Methode der isothermen Destillation überprüft.

Die Membranmethode im Vergleich mit Kryoskopie und Ebullioskopie. Die klassischen Versuche W. Pfeffers[1]) über den osmotischen Druck von Rohrzuckerlösungen haben von H. N. Morse[2]) und Mitarbeiter durch Vergrößerung des Meßbereiches und der Meßgenauigkeit eine wesentliche Ergänzung erfahren. Während Pfeffers Versuche zunächst ohne Einschränkung auf eine direkte Proportionalität von osmotischen Druck und Konzentration hinwiesen, was bekanntlich van 't Hoff zu einer den Gasgesetzen entsprechenden Formulierung veranlaßte, zeigen Morses grund-

[1]) W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. [2]) H. N. Morse, W. W. Holland, E. G. Zies, C. N. Myers, W. M. Clark, E. E. Gill, Amer. chem. J. **45** (1911) 554. — H. N. Morse, W. W. Holland, C. N. Myers, G. Cash, J. B. Zinn, Amer. chem. J. **48** (1912) 29. Ferner siehe A. Findlay, Der osmotische Druck. Dresden 1914.

legende Versuche, die sich über mehr als 10 Jahre erstreckten und die auch heute noch als die genauesten osmotischen Druckmessungen mit Hilfe halbdurchlässiger Membrane gelten[1]), daß die gefundenen osmotischen Drucke erhebliche Abweichungen von dieser Proportionalität zeigen, die mit zunehmender Konzentration immer größer werden.

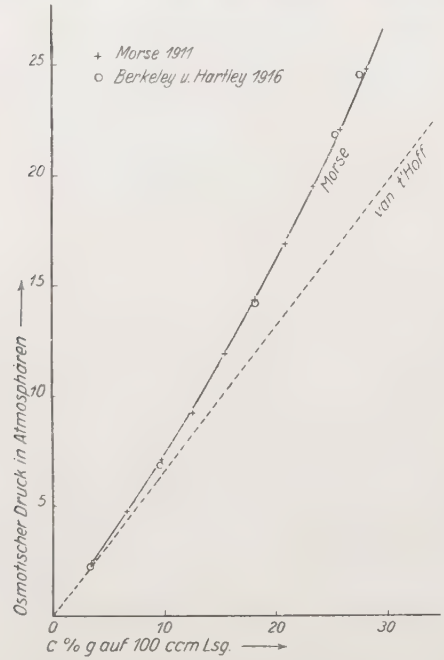

Fig. 8. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration bei H. N. Morse, sowie Lord Berkeley und E. G. J. Hartley.

Gemäß Fig. 8 ist eine Annäherung an die van 't Hoffsche Gerade nur insofern zu erkennen, als die gemessene Kurve unterhalb des möglichen Meßbereiches in diese Gerade einzumünden scheint. Die im Jahre 1916 von Lord Berkeley und E. G. J. Hartley[2]) mit Hilfe einer Kompensationsmethode gemessenen osmotischen Drucke erstrecken sich auch nicht über das von Morse gemessene Gebiet hinaus, so daß direkte Messungen des osmotischen Druckes durch eine halbdurch-

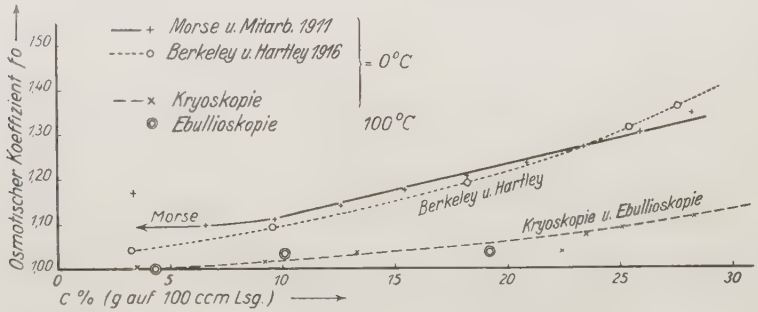

Fig. 9. Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten f_0 von der Konzentration bei H. N. Morse, Lord Berkeley und E. G. J. Hartley, sowie bei Kryoskopie und Ebullioskopie.

[1]) J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie 1937. [2]) Lord Berkeley und E. G. J. Hartley, Proc. Roy. Soc. London (A) **92** (1916) 477.

lässige Membran an Rohrzuckerlösungen in dem für die VAN 'T HOFF-sche Theorie entscheidendem Gebiet niederer Konzentration überhaupt nicht vorliegen[1]). Während man aus der Darstellung in Fig. 8 den Eindruck gewinnen kann, daß der auf das Gebiet kleinster Konzentrationen extrapolierte Verlauf der Kurve für die MORSEschen Werte in die VAN 'T HOFFsche Gerade einmündet, zeigt die Darstellung in Fig. 9, daß auch hinsichtlich dieser Extrapolation Unsicherheit besteht. In Fig. 9 sind die Ergebnisse MORSES als Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten f_0 von der Konzentration wiedergegeben, wobei $f_0 = P_{\text{beob.}}/P_{\text{ber.}}$ ist. Die Kurve für den osmotischen Koeffizienten verläuft mit abnehmender Konzentration unterhalb 9·6 % keineswegs auf den Wert 1 für f_0 zu, wie es im Sinne der VAN 'T HOFFschen Theorie erwartet werden muß. Günstiger dagegen liegt die aus den Werten von Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY ermittelte Kurve, bei der insbesondere der untere Grenzwert (3·3 %) des untersuchten Konzentrationsbereiches einer Extrapolierung der Kurve auf $f_0 = 1$ nicht widerspricht. Aus Tabelle 4 geht hervor, daß im Gegensatz zu den Messungen mit halbdurchlässiger Membran bei der Kryoskopie und Ebullioskopie unterhalb 7 % eine Abweichung für f_0 nur innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, so daß bis zu dieser verhältnismäßig hohen Konzentration f_0 praktisch 1 ist.

Messungen durch isotherme Destillation. Der Meßbereich bei H. N. MORSE, sowie Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY erstreckt sich von 3·4 bis etwa 30 Volum-%[2]). Bei den kryoskopischen und ebullioskopischen Versuchen wurden die Messungen von 42·5 bis herunter zu 0·048 Volum-% durchgeführt. Der bei der isothermen Destillation untersuchte Meßbereich reicht gemäß den Grenzen der verwendeten Apparatur (G 5-Platte) von 0·0062 bis 0·5550 Volum-%, d. h. nach unten hin etwa um eine Größenordnung weiter als bei den kryoskopischen Bestimmungen. Wenn auch die höheren Konzentrationen nicht gemessen werden konnten, so gestatten die Messungen mit der isothermen Destillation doch gerade in dem entscheidenden Bereich die kryoskopischen Werte zu über-

[1]) Es sei bemerkt, daß die bereits 1909 von Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY auch für Konzentrationen unter 3·35 % angegebenen Werte, die sich der VAN 'T HOFFschen Geraden auffallend gut anpassen, später von ihnen selbst als unzutreffend bezeichnet wurden (1916, loc. cit.). [2]) Alle Konzentrationen wurden, soweit erforderlich, auf Volum-% umgerechnet.

Tabelle 4. Osmotischer Koeffizient berechnet aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von Rohrzuckerlösungen (Landolt-Börnstein, 5. Auflage).

Gefrierpunktserniedrigung.

Mol/l	Vol.-%	$f_0 = \frac{Eg \text{ beob.}}{Eg \text{ ber.}}$
0·0014	0·0483	1·005[1])
0·00998	0·341	1·000[1])
0·020	0·68	1·010[2])
0·103	3·52	1·005[3])
0·269	9·20	1·019[3])
0·386	13·3	1·035[3])
0·655	22·4	1·038[4])
0·687	23·5	1·075[5])
0·737	25·2	1·090[6])
0·827	28·3	1·113[7])
1·100	37·6	1·156[8])
1·242	42·5	1·187[8])

Siedepunktserhöhung.

Mol/l	Vol.-%	$f_0 = \frac{Es \text{ beob.}}{Es \text{ ber.}}$
0·0016 bis 0·128	0·055 bis 4·38	0·995 bis 1·016[9])
0·123	4·2	1·000[10])
0·203	6·95	0·960[11])
0·295	10·08	1·037[9])
0·567	19·4	1·037[12])

prüfen und für die kleinsten Konzentrationen zu ergänzen. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für die Methode der isothermen Destillation zusammengestellt, woraus bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen hervorgeht, daß in diesem Konzentrationsbereich (0·0062 bis 0·5550 Volum-%) $f_0 = 1$, d. h. daß das van 't Hoffsche Gesetz streng erfüllt ist. Die Messungen mit der Methode der isothermen Destillation stimmen also vollkommen mit den kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen überein. Es ist daraus zu folgern, daß die

[1]) H. Hausrath, Ann. Physik (4) **9**, (1902) 542. [2]) E. H. Loomis, Z. physik. Chem. **32** (1900) 597. [3]) W. A. Roth, Landolt-Börnstein (1904). [4]) S. W. Young und W. A. Sloan, J. Amer. chem. Soc. **26** (1904) 919. [5]) J. Babinski, Zbl. f. Zuckerind. **32** (1924) 782. [6]) Th. Ewan, Z. physik. Chem. **31** (1899) 27. [7]) H. N. Morse, J. C. W. Frazer und H. N. Rogers, Amer. chem. J. **37** (1907) 593. [8]) A. C. W. Rivett, Z. physik. Chem. **80** (1912) 556. [9]) E. Plake, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 105. [10]) J. Sakurai, J. chem. Soc. London **61** (1892) 998. [11]) E. Beckmann, Z. physik. Chem. **6** (1890) 459. [12]) F. Jüttner, Z. physik. Chem. **38** (1901) 107.

Tabelle 5. Meßergebnisse mit der Methode der isothermen Destillation an Rohrzuckerlösungen.

Konzentration in mMol/l	Konzentration in Vol.-%	T in ° C	Osmotischer Druck P in mm Hg beob.	Osmotischer Druck P in mm Hg ber.	$f_0 = \frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}}$
0·181	0·0062	23	3±2	3·34	0·883±33%
0·362	0·0124	23	7±1	6·7	1·145±14%
0·740	0·0253	23	14±1	13·6	1·028± 7%
1·50	0·0513	20·6	27±1	27·4	0·985± 4%
2·90	0·0992	20·6	54±1	53	1·019± 2%
5·86	0·2005	20·6	109±2	107	1·019± 2%
9·93	0·3395	20·6	184±2	182	1·011± 1%
16·22	0·5550	20·6	295±3	297	0·994± 1%

Der untersuchte Rohrzucker war „Saccharose, reinst" von E. Merck, Darmstadt. $[\alpha]_D^{20°} = +66·2°$, Schmelzpunkt 159° bis 160° C.

kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen auch oberhalb der Konzentration von 0·5550 Volum-%, über die hinaus die Überprüfung mit der isothermen Destillation aus methodischen Gründen nicht ausgedehnt werden konnte, zuverlässig sind, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß das VAN 'T HOFFsche Gesetz bei Rohrzuckerlösungen bis zu einer Konzentration von etwa 7 Volum-% erfüllt ist[1]). Oberhalb dieser Konzentration wird f_0 langsam größer als 1[2]).

Von den durch Kryoskopie, Ebullioskopie und durch isotherme Destillation ermittelten, vorzüglich übereinstimmenden Werten für den osmotischen Druck weichen die von H. N. MORSE, Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY durch die Methode mit halbdurchlässiger Membran erhaltenen Werte stark ab. Entscheidend hierbei ist, daß die von diesen Autoren angegebenen Werte auf einer Kurve anzuordnen sind, deren Extrapolation auf 1 bei MORSE überhaupt nicht gegeben ist, während sie bei Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY erst ganz in der Nähe der Konzentration 0 möglich erscheint. Die Ursache für diese Abweichung bei der Methode der direkten Bestimmung des osmotischen Druckes durch halbdurchlässige Membran dürfte in dieser selbst begründet sein. (Störender Einfluß der Membran, auch wenn sie weitgehend für den gelösten Stoff undurchlässig

[1]) Nach der Bestimmung von W. A. ROTH ist bei 9·2 Volum-% schon eine Abweichung für f_0 von 1 zu bemerken. [2]) Auf die Erklärung dieser Abweichung, für die gewiß die bekannte Annahme über eine Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel heranzuziehen ist, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

ist.) Die Meßergebnisse von H. N. Morse, sowie von Lord Berkeley und E. G. J. Hartley, die seinerzeit mit großem experimentellem Aufwand durchgeführt worden sind, können daher heute nicht mehr als exakte Bestimmung des osmotischen Druckes angesehen werden. Die gute Übereinstimmung bei den indirekten Messungen des osmotischen Druckes durch Kryoskopie und Ebullioskopie im Vergleich mit den Messungen durch isotherme Destillation zeigt, daß der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode doch große Sicherheit zukommt und daß das van 't Hoffsche Gesetz über einen größeren Konzentrationsbereich gilt, als nach den direkten Bestimmungen des osmotischen Druckes angenommen worden ist[1]).

4. Messungen an Raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16}$, Mol.-Gew. 504).

F. Klages[2]) hat kryoskopische Bestimmungen an methylierter Raffinose ausgeführt und gemäß Tabelle 6 einen annähernd der Konstitution entsprechenden Wert für das Molekulargewicht nur in einem

Tabelle 6. Kryoskopische Messungen an Hendekamethylraffinose (Mol.-Gew. 658) nach F. Klages.

Konzentration %	Mol.-Gew. beob.	Konzentration %	Mol.-Gew. beob.
0·435	450	0·192	548
0·252	577	0·106	326
0·251	380	0·093	375
0·223	413	0·033	245
0·218	432	0·030	310

gewissen Konzentrationsbereich beobachtet, während bei niederen Konzentrationen erheblich kleinere Werte gefunden werden. Klages erklärt seine Befunde im Rahmen einer besonders von K. H. Meyer und R. Lühdemann[3]) vertretenen Hypothese, nach der in Kettenmolekülen, wie sie die Oligosacharide darstellen, durch die Brownsche Bewegung des Lösungsmittels Eigenschwingungen von Molekülteilen auftreten können, welche sich osmotisch als selbständige Zentren auswirken. Abgesehen davon, daß von theoretischer Seite[4])

[1]) A. Findlay, Der osmotische Druck. Dresden 1914. [2]) F. Klages, Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 71. [3]) K. H. Meyer und R. Lühdemann, Helv. chim. Acta **18** (1935) 307; Ch. G. Boissonnas und K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20** (1937) 768; K. H. Meyer, Z. Elektrochem. **43** (1937) 148; vgl. auch W. Haller, Kolloid-Z. **56** (1931) 257. [4]) E. Hückel, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753. Vgl. auch G. Berger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 599; **57** (1938) 1029.

die Grundlagen für diese Hypothese stark bestritten werden, hat K. Fredenhagen[1]) mit Recht darauf hingewiesen, daß nach dieser Annahme der osmotische Druck mit steigender Konzentration zu und nicht abnehmen müßte, wie im Klagesschen Beispiel, und daß man kaum annehmen kann, daß die gleiche Ursache bei verschiedenen Stoffen Effekte mit umgekehrter Konzentrationsabhängigkeit hervorruft. Da sich andererseits die kryoskopischen Messungen an Rohrzucker durch Überprüfung mit der Methode der isothermen Destillation als völlig zuverlässig erwiesen und irgendwelche Anomalien sich auch in den verdünntesten Lösungen nicht gezeigt haben, schien es nützlich, auch das Verhalten der Raffinose in dem entscheidenden Konzentrationsbereich durch diese Methode zu prüfen. M. Ulmann[2]) hat bereits früher eine 0·5%ige Raffinoselösung untersucht und dabei ein normales Molekulargewicht gefunden. Die Untersuchung wurde bis auf 0·01% (0·2 mMol/l) ausgedehnt, wobei sich die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte ergaben.

Tabelle 7. Meßergebnisse an Raffinoselösungen mit der Methode der isothermen Destillation. $T = 23°$ C.

Konzentration in		Osmotischer Druck P in mm Hg		$f_0 = \frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}}$
mMol/l	Vol.-%	beob.	ber.	
0·203	0·0102	3±2	3·74	0·802±33%
0·405	0·0204	8±1	7·5	1·067±12%
0·810	0·0408	15±1	15	1·000± 7%
2·98	0·1500	54±1	55	0·982± 2%
5·22	0·2643	94±2	97	0·969± 2%
9·94	0·5000	184±3	183·5	1·002±1·5%

Das untersuchte Präparat war „Raffinose reinst" von der Firma Schering-Berlin. Vor der Einwaage wurde es vom Kristallwasser durch Trocknen im Vakuum über P_2O_5 bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz befreit. $[\alpha]_D^{20°} = +104·3°$.

Raffinose zeigt in dem Konzentrationsbereich von 0·01 bis 0·5% völlig normale, einem Trisaccharid entsprechende osmotische Drucke. Da keine Veranlassung für die Annahme besteht, daß Methylraffinose sich anders wie Raffinose verhält, sind die Beobachtungen von F. Klages sehr wahrscheinlich auf methodische Fehler zurückzuführen[3]).

[1]) K. Fredenhagen, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 58. [2]) M. Ulmann, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419. [3]) Vgl. dazu auch die eigenen Angaben von F. Klages, loc. cit, S. 80.

5. Messungen an Fumarsäure- und Maleinsäurediamid ($C_4H_6O_2N_2$, Mol.-Gew. 114).

Fumar- und Maleinsäure, sowie deren Derivate, zeigen in ihren physikalischen Konstanten außerordentlich starke Unterschiede. Im besonderen liegen die Schmelzpunkte der trans-Formen etwa um 100° C höher, und diese sind sehr viel schwerer löslich, als die cis-Verbindungen. Die Sublimationswärme beträgt nach K. L. Wolf und H. G. Trieschmann[1]) bei Fumarsäure 32 kcal, bei Maleinsäure 26 kcal, woraus sie mit Recht folgern, daß starke Unterschiede in den zwischenmolekularen Kräften der beiden Isomeren vorhanden sein müssen. Aus dem Vergleich der Schmelz- und Verbrennungswärmen der Fumar- und Maleinsäuredimethylester folgerte A. Wassermann[2]) bereits, daß die Gitterkräfte im Kristallverband der trans-Verbindung mit mehr als 2·5 kcal größer anzunehmen sind, als bei den Molekülen der cis-Verbindung. Es ist von Interesse festzustellen, wie weit dieser große Unterschied der zwischenmolekularen Kräfte im festen Zustand bei den cis- und trans-Verbindungen sich im gelösten Zustand äußert. Hierfür ist die Untersuchung eines möglichst großen Konzentrationsbereiches bei Verwendung verschiedenartiger Lösungsmittel erforderlich.

Im folgenden wird über das Verhalten von Fumarsäure- und Maleinsäurediamid[3]) in wässeriger Lösung berichtet. Leider ist die Löslichkeit des Fumarsäurediamids in Wasser sehr gering, so daß der zur Verfügung stehende Konzentrationsbereich sich nur bis 0·035% (3·07 mMol/l) erstreckt. Die Löslichkeit von Maleinsäurediamid ist ausreichend, um noch Konzentrationen weit oberhalb des Meßbereiches der verwendeten Apparatur (G 5-Platte) anzuwenden. Die mit der Methode der isothermen Destillation gefundenen Ergebnisse sind in Fig. 10 wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß Fumarsäurediamid bis zur Sättigungskonzentration einen vollkommen normalen osmotischen Druck zeigt, während Maleinsäurediamid unterhalb des Meßbereiches der Apparatur (siehe Pfeil), von etwa 250 mm *Hg* osmotischen Druck an eine, wenn auch schwache, so doch deutliche Assoziation zeigt.

---

[1]) K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 376.
[2]) A. Wassermann, Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 418.
[3]) Die Amide wurden wegen der kleinen Dissoziationskonstante (K_c etwa gleich 10^{-14} gegenüber 10^{-3} bei den freien Säuren) gewählt.

Die Abweichung des osmotischen Druckes von Maleinsäurediamid von der VAN 'T HOFFschen Geraden bei höheren Konzentrationen, ist um den durch die Apparatur bedingten Betrag zu korrigieren (vgl. S. 330). Der korrigierte Kurvenverlauf ist in Fig. 10 gestrichelt wiedergegeben. Danach beträgt die Assoziation bei einer Konzentration von 0·31 Volum-% (27·2 mMol/l) näherungsweise 6 %. Dieses Ergebnis steht mit dem oben angeführten physikalischen Eigenschaften von Fumar- und Maleinsäure in einem scheinbaren Widerspruch, da man erwarten sollte, daß gerade umgekehrt Fumarsäurediamid wegen der wesentlich größeren Kohäsionskräfte im festen

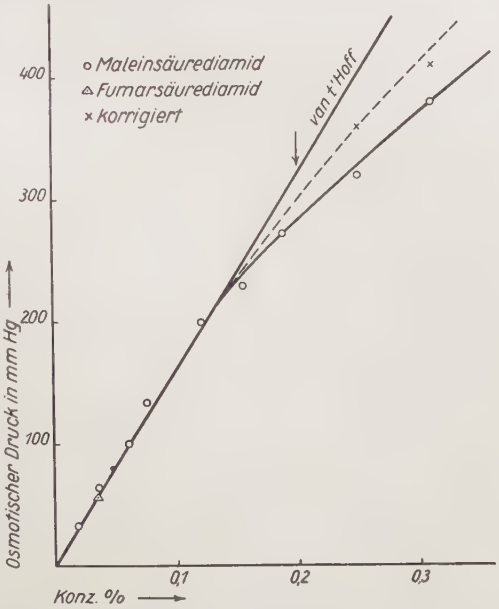

Fig. 10. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration bei Fumarsäure- und Maleinsäure-diamid.

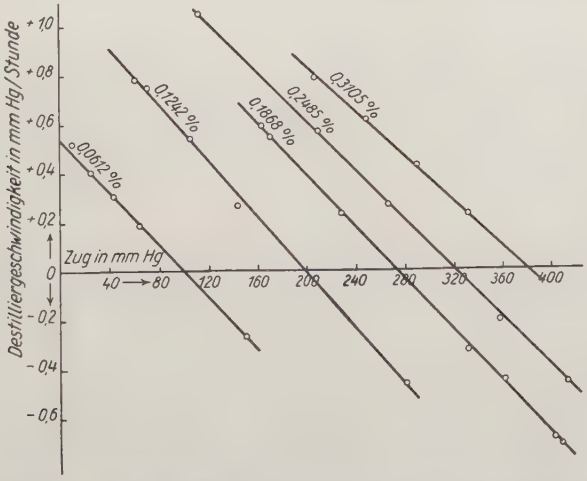

Fig. 11. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug bei Maleinsäurediamid. (Beispiel für die Ermittelung des osmotischen Druckes.)

Zustand, zumal im Zustand gesättigter Lösung Assoziation zeigt. Offenbar muß hierbei die große Verdünnung berücksichtigt werden, die verhindert, daß die gelösten Moleküle einander so nahe kommen, daß sie sich gegenseitig beeinflussen. Daß trotz der Nähe der Sättigung eine solche Beeinflussung osmotisch nicht erkennbar ist, erscheint immerhin bemerkenswert.

Im Zusammenhang mit der festgestellten Assoziation des Maleinsäurediamids sei auf die Untersuchung von W. Hückel, K. Kumetat und W. Preuss[1]) hingewiesen, die bei kryoskopischen Bestimmungen des Molekulargewichtes cis-trans-isomerer cyclischer Alkohole in verschiedenen Lösungsmitteln für die cis-Formen eine stärkere Neigung zur Assoziation fanden, als bei den trans-Formen. Wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse in Wasser läßt sich das oben festgestellte Verhalten von Fumarsäurediamid gegenüber Maleinsäurediamid nicht vergleichen. Es sei indessen darauf hingewiesen, daß die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Fumarsäure- und Maleinsäurederivate ein den Hückelschen Fällen entgegengesetztes Verhalten erwarten läßt, was aber nur durch Heranziehung weiterer Lösungsmittel zu entscheiden ist.

Die physikalischen Eigenschaften von Fumarsäure- und Maleinsäurederivaten deuten darauf hin, daß die Befunde bei den cis- und trans-Formen der cyclischen Alkohole auf andere cis-trans-isomere Verbindungen nicht ohne weiteres verallgemeinert werden können.

Als Beispiel für die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 8 die Versuchsdaten zu einigen der in Fig. 10 für Maleinsäurediamid angegebenen Meßpunkte zusammengestellt und in Fig. 11 die zugehörige graphische Darstellung gegeben, aus der die einwandfreie Ermittelung des osmotischen Druckes hervorgeht[2]).

Fumarsäurediamid[3]) (Fp. 266° u. Z., nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser) und Maleinsäurediamid[4]) (Fp. 173·5° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol) wurden nach den bekannten Vorschriften durch Einwirkung von Ammoniak auf die Dimethylester dargestellt.

[1]) W. Hückel, K. Kumetat und W. Preuss, Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 229. [2]) Genaue Versuchsführung siehe bei M. Ulmann, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419; **164** (1933) 318. [3]) Th. Curtius und F. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. **19** (1886) 2461. [4]) J. J. Rinkes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46** (1927) 268.

Tabelle 8. Maleinsäurediamid (Mol.-Gew. 114) 21° C in Wasser.

Zug in mm *Hg* bei 0° C	Versuchsdauer	Steighöhe in mm	Destillationsgeschwindigkeit in mm/Std.	
10·0	1 Std. 0 Min.	0·52	0·520	
25·0	2 „ 45 „	1·11	0·405	c – 0·0612%
42·6	1 „ 25 „	0·43	0·304	intrapol. osm. Druck
63·6	1 „ 15 „	0·23	0·184	P = 100 mm *Hg*
150	13 „ 10 „	–3·54	–0·269	(ber. P = 98·5 mm)
71	15 „ — „	11·27	0·750	
61	1 „ 15 „	0·98	0·784	c = 0·1242%
105	1 „ — „	0·54	0·540	intrapol. osm. Druck
144	13 „ 35 „	3·55	0·262	P = 200 mm *Hg*
281	2 „ 15 „	–1·04	–0·462	(ber. P = 200 mm)
163	4 „ 15 „	2·52	0·593	
170	1 „ 15 „	0·68	0·544	
228	2 „ — „	0·46	0·230	c = 0·1868%
331	15 „ 25 „	–5·10	–0·330	intrapol. osm. Druck
361	3 „ 15 „	–1·49	–0·458	P = 273 mm *Hg*
408	1 „ 45 „	–1·26	–0·720	(ber. P = 300 mm)
402	15 „ — „	–10·43	–0·695	
112	2 „ 30 „	2·62	1·050	
209	2 „ 15 „	8·66	0·568	c = 0·2485%
266	— „ 45 „	0·20	0·267	intrapol. osm. Druck
357	1 „ — „	–0·21	–0·210	P = 320 mm *Hg*
413	1 „ 30 „	–0·70	–0·466	(ber. P = 400 mm)
206	15 „ 15 „	11·96	0·784	c = 0·3105%
248	2 „ — „	1·23	0·615	extrapol. osm. Druck
289	— „ 55 „	0·39	0·426	P = 380 mm *Hg*
331	1 „ 15 „	0·28	0·224	(ber. P = 500 mm)

6. Messungen an dodecylschwefelsaurem Natrium ($C_{12}H_{25}O \cdot SO_3Na$, Mol.-Gew. 288) und dodecylschwefelsaurem Zink ($(C_{12}H_{25}O \cdot SO_3)_2Zn$, Mol.-Gew. 595·5).

Auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen an wässerigen Lösungen von höher homologen alkylschwefelsauren Salzen haben Lottermoser und Püschel[1]) gefolgert, daß bei diesen, ähnlich wie bei den Seifen, eine kritische Konzentration für die Mizellbildung besteht. Die kritischen Konzentrationen c_k ergeben sich aus Tabelle 9. Hartley, Collie und Samis[2]) haben diese ausgezeichneten Konzentrationen an Cetylpyridiniumsalzen durch Ermittelung der Überführungszahlen, Malsch und Hartley[3]) durch die Hochfrequenzleitfähigkeit bestätigt und die Auffassung begründet, daß bei diesen

[1]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [2]) G. S. Hartley, B. Collie und C. S. Samis, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 759. [3]) J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 321.

Tabelle 9. Kritische Konzentration c_k in mMol/l bei seifenähnlichen Stoffen in Wasser nach verschiedenen Methoden.

Untersuchte Substanz	Äquivalentleitfähigkeit	Hochfrequenzleitfähigkeit	Überführungszahl	Oberflächenspannung	Osmotischer Druck
Dodecylschwefelsaures *Na*	6·62 (25° C)[1]	8·0 (25° C)[3]	—	5·83 (60° C)[1]	6·95 (21° C)
Tetradecylschwefelsaures *Na*	2·75 (60° C)[1]	—	—	2·19 (60° C)[1]	—
Hexadecylschwefelsaures *Na*	0·85 (60° C)[1]	—	—	0·73 (60° C)[1]	—
Oktadecylschwefelsaures *Na*	0·34 (60° C)[1]	—	—	(1 bis 1·7) (60° C)[1]	—
Dodecylschwefelsaures *Zn*	1·96 (25° C)[1]	—	—	—	2·52 (21° C)
Cetylpyridiniumbromid	1·11 (35° C)[2]	—	1·11 (35° C)[2]	—	—
Cetylpyridiniumchlorid	—	0·9 (25° C)[4]	—	—	—

Konzentrationen die Bildung ionischer Mizellen erfolgt. Für dodecylschwefelsaures Natrium konnte diese ausgezeichnete Konzentration durch Messung der Oberflächenspannung, Röntgenuntersuchungen und Viscositätsbestimmungen[5]) der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration weiterhin charakterisiert werden. In Fig. 12 sind die nach den verschiedenen Meßmethoden gefundenen Ergebnisse zusammengestellt, welche zeigen, daß in dem kritischen Konzentrationsgebiet die Eigenschaften der Lösungen eine deutliche Änderung erfahren.

Es war von besonderem Interesse, für dieses Salz die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration kennenzulernen. Abgesehen davon, daß zur Erfassung des Aufbaues dieser Lösungen für ein und dieselbe Substanz die Kenntnis einer möglichst großen Zahl von Eigenschaften erwünscht ist, kommt dem osmotischen Druck noch die besondere Bedeutung zu, daß er ähnlich wie das Röntgenbild die direkte Charakterisierung der kritischen Konzentration c_k als

[1]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [2]) G. S. Hartley, B. Collie und S. C. Samis, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 759. [3]) G. Schmid und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. **44** (1938) 651. [4]) J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 321. [5]) K. Hess, W. Philipoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. 88 (1939) 40.

Konzentration der Mizellbildung gestattet, während Leitfähigkeitsbestimmungen und Überführungszahlen zur Charakterisierung von c_k mehr die Bedeutung von abgeleiteten Größen besitzen.

In Fig. 13 sind die gefundenen osmotischen Drucke in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Bis zu der Konzentration von 0·2 Volum-% (6·95 mMol/l) besteht direkte Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration entsprechend der Dissoziation eines starken Elektrolyten. Oberhalb 0·2 Volum-% steigt der osmotische Druck nur noch wenig, was nur durch die Bildung von größeren

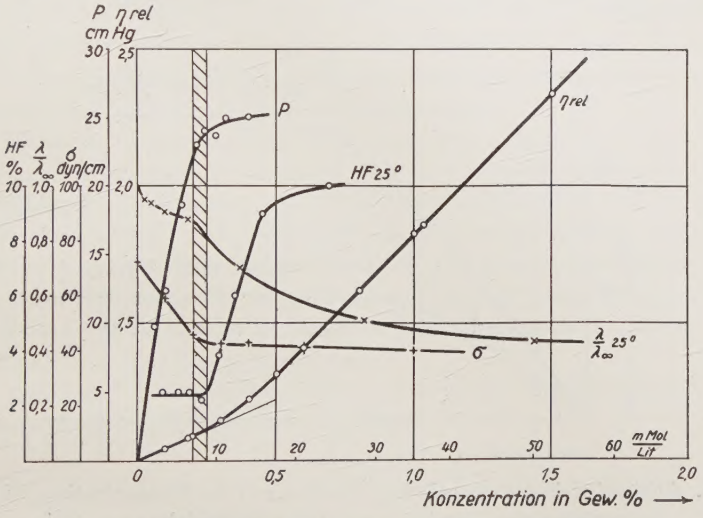

Fig. 12. Abhängigkeit der Äquivalent- und Hochfrequenzleitfähigkeit, der Oberflächenspannung, der Viscosität und des osmotischen Druckes von der Konzentration für dodecylschwefelsaures Natrium.
(Das Gebiet der kritischen Konzentration ist schraffiert wiedergegeben.)

Molekülaggregaten gedeutet werden kann. Diese Konzentration erweist sich demnach als diejenige, bei der Mizellbildung auftritt und die als kritische Konzentration c_k bezeichnet wird (vgl. Fig. 12, in die auch die Kurve für den osmotischen Druck mit aufgenommen ist).

Faßt man die kritische Konzentration c_k in Übereinstimmung mit der Auffassung von Grindley und Bury, später Murray und Hartley[1]) als Sättigungskonzentration für den molekulargelösten Anteil auf und nimmt man an, daß Substanz oberhalb dieser Kon-

[1]) J. Grindley und Ch. R. Bury, J. chem. Soc. London **1929**, 679. R. F. Murray und G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 164.

zentration nur noch mizellar dispergiert wird, so ergibt sich aus der Zunahme des osmotischen Druckes oberhalb c_k ein mittlerer Aggregationsgrad für den mizellar gelösten Anteil. Unter dieser Annahme erhält man bei dodecylschwefelsaurem Natrium einen Aggregationsgrad von etwa 25 (Mizellgröße).

In Fig. 13 ist ferner die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes für den zweiwertigen Elektrolyten dodecylschwefelsaures Zink wiedergegeben. Schon aus der Äquivalentleitfähigkeit[1]) war zu ersehen, daß die Salze mit zweiwertigem Kation stärkere Neigung zur Aggregation zeigen, als die mit einwertigem. Dieses konnte

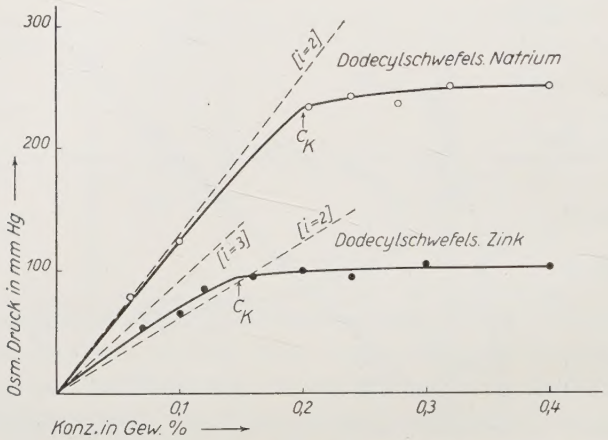

Fig. 13. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration bei dodecylschwefelsaurem Natrium und dodecylschwefelsaurem Zink.

auch osmotisch bestätigt werden. Die Aggregation setzt bei diesem Salz schon bei einer Konzentration von 0·15 Volum-% (2·52 mMol/l) ein und der nach obiger Annahme berechnete Aggregationsgrad ist etwa doppelt so groß wie beim Natriumsalz.

Die exakte Messung des osmotischen Druckes führt also zu einer eindeutigen Feststellung der kritischen Konzentration als Konzentration der Bildung von Molekülaggregaten und bestätigt damit die aus den elektrochemischen Eigenschaften dieser Lösungen gezogenen Schlußfolgerungen.

[1]) A. Lottermoser und F. Püschel, loc. cit.

Lebenslauf

Ich, László Alexander Surányi, wurde am 7. 2. 1914 als Sohn des Schneidermeisters Johann Surányi und seiner Ehefrau, Ilona geb. Káldi, zu Budapest geboren. Ich bin ungarischer Staatsangehöriger, römisch-katholischer Konfession und arischer Abstammung.

Nach der Volksschule ging ich bis zum Jahre 1926 auf ein humanistisches Gymnasium in Budapest. In diesem Jahre kam ich nach Deutschland und besuchte das Prinz-Heinrichs-Realgymnasium zu Berlin-Schöneberg, wo ich Ostern 1932 die Reifeprüfung bestand. Von 1932 bis 36 studierte ich an der Berliner Universität Chemie und bestand im Januar 1937 das zweite Verbandsexamen. Von 1937 bis 39 habe ich am Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem bei Professor K. Hess meine Dissertation angefertigt.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren: Schlenk, Traube, Bodenstein, Nernst, Leuchs, Ohle und Hess.

Herrn Professor Dr. K. Hess möchte ich an dieser Stelle für die Unterstützung während der Anfertigung der Arbeit sowie für sein stets förderndes Interesse besonders herzlich danken.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig